

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Dezember 2001 (20.12.2001)

PCT

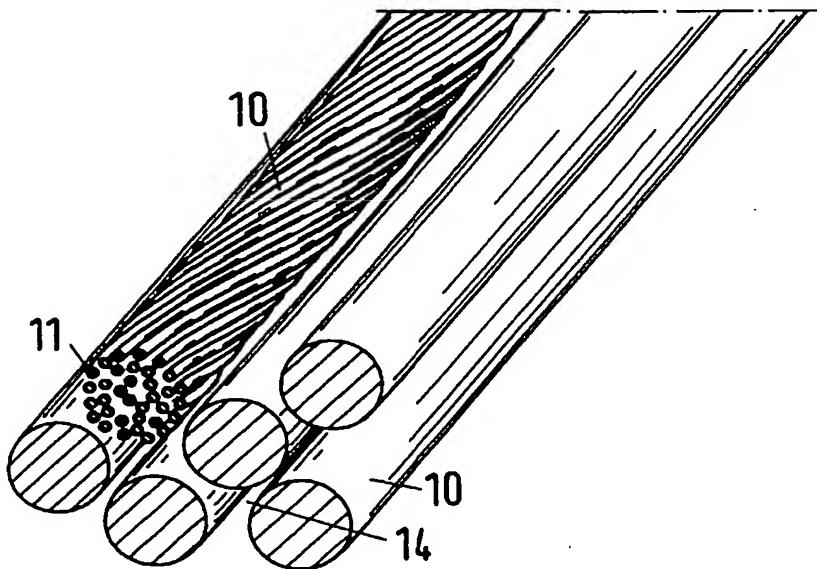
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/96008 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **B01J 8/02,** (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **SULZER CHEMTECH AG** [CH/CH]; Hegifeldstrasse 10, CH-8404 Winterthur (CH). **ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE** [CH/CH]; CH-1015 Lausanne (CH).
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/CH01/00343**
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
5. Juni 2001 (05.06.2001) (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WOLFRATH, Olivier** [CH/CH]; Ch. des Vergers 5, CH-1162 St. Prex (CH). **KIWI-MINSKER, Lioubov** [RU/CH]; Ch. des Utins 2, CH-1026 Echandens (CH). **RENKEN, Albert** [DE/CH]; Ch. des Charmilles 46, Ch-1025 St. Sulpice (CH).
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität: **00810512.4** 14. Juni 2000 (14.06.2000) **EP** (74) Anwalt: **EHR SAM, Christian**; Sulzer Management AG, Zürcherstrasse 12, CH-8401 Winterthur (CH).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **FIXED BED WHICH IS LOCATED IN A TUBULAR REACTOR PART**

(54) Bezeichnung: **FESTBETT, DAS IN EINEM ROHRFÖRMIGEN REAKTORTEIL ANGEORDNET IST**



(57) Abstract: The invention relates to a fixed bed (1a, 1b), especially a fixed bed with a catalyst, which has an anisotropic structure and which is located in a tubular part (21) of a reactor (20). A reaction fluid (30, 40) can flow through this reactor part (21) in the direction of its longitudinal extension. In the area containing the fixed bed, the reactor part has cross-sectional surfaces whose superficial contents are constant. In at least one direction, these cross-sectional surfaces have inter-wall distances (d, a) that are considerably smaller than the longitudinal extension of the reactor part. The fixed bed structure comprises a plurality of microchannels in the direction of flow which to a large extent, are distributed homogeneously over the cross-sectional surface. The hydraulic diameters of the microchannels are

less than 1 mm, so that the reaction fluid to be treated flows through the fixed bed structure in a laminar manner during a reaction.

(57) Zusammenfassung: Das Festbett (1a, 1b), insbesondere ein Festbett mit Katalysator, ist anisotrop strukturiert und in einem rohrförmigen Teil (21) eines Reaktors (20) angeordnet. Dieser Reaktorteil (21) ist in Richtung seiner Längserstreckung von einem Reaktionsfluid (30, 40) durchströmbar. In einem das Festbett enthaltenden Bereich weist er Querschnittsflächen auf, deren Flächeninhalte konstant sind. Diese Querschnittsflächen haben mindestens in einer Richtung Wandabstände (d, a), die wesentlich kleiner als die Längserstreckung des Reaktorteils sind. Die Festbettstruktur umfasst eine Vielzahl von Mikrokanälen in Strömungsrichtung, die weitgehend homogen über die Querschnittsfläche verteilt sind. Die hydraulischen Durchmesser der Mikrokanäle sind kleiner als 1 mm, so dass bei der Durchführung einer Reaktion das zu behandelnde Reaktionsfluid die Festbettstruktur laminar durchströmt.

BEST AVAILABLE COPY



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

Festbett, das in einem rohrförmigen Reaktorteil angeordnet ist

Die Erfindung betrifft ein Festbett, insbesondere ein Festbett mit Katalysator, das in einem rohrförmigen Reaktorteil angeordnet ist. Dieser Reaktorteil ist in  
10 Richtung seiner Längserstreckung von einem Reaktionsfluid, insbesondere einem gasförmigen Reaktionsfluid durchströmbar und weist längs einem das Festbett enthaltenden Bereich eine konstant bleibende Querschnittsfläche auf. Diese Querschnittsfläche, die kreis- oder ringförmig oder auch von  
15 anderer Form sein kann, hat mindestens in einer Richtung Wandabstände, die wesentlich kleiner als die Längserstreckung sind. Die Erfindung bezieht sich auch auf Reaktoren, jeweils mit mindestens einem rohrförmigen Reaktorteil, der ein erfindungsgemässes Festbett enthält.

Ausgangspunkt der erfindungsgemässen Lehre ist ein katalytisches Verfahren zur Dehydrierung von Propan zu Propylen. Mit einem Platin-Zinn-Katalysator  
20 (0.5%Pt / 1%Sn / ASF, ASF = "Alumina-Silica Fibrous support") in Form eines faserigen Festbetts lässt sich bei 823 K eine Dehydrierung durchführen, bei der im thermodynamischen Gleichgewicht 24% des Propans  $C_3H_8$  zu Propylen  $C_3H_6$  umgewandelt ist (siehe Fig. 7). Als Nebenprodukte entstehen Methan, Ethan und Ethylen. Ausserdem gibt es eine Kohlenstoffabscheidung  
25 auf dem Festbett, die ein periodisches Regenerieren des Katalysators erforderlich macht. Indem man den abgespaltenen Wasserstoff aus dem Prozess entfernt, kann die Umwandlung des Propans in Propylen um rund

das Dreifache vergrößert werden. Die Wasserstoffentfernung lässt sich mittels einer Gaspermeation in einem Reaktorrohr durch eine semipermeable Rohrwand (Pd/Ag-Rohr, Wanddicke 70  $\mu\text{m}$ , Rohrdurchmesser 6mm) realisieren. Damit die Konzentration des Wasserstoffs im Reaktorrohr  
5 genügend tief abgesenkt werden kann, muss der Rohrdurchmesser klein sein.

Bei einer sehr vorteilhaften Durchführung der Dehydrierung ist der Reaktor so ausgebildet, dass er durch die semipermeable Wand in zwei Zonen unterteilt ist. In der einen Zone wird die Dehydrierung durchgeführt. In der anderen Zone wird der entfernte Wasserstoff in einem zweiten Gasstrom, der  
10 Sauerstoff enthält, zu Wasser verbrannt. Gleichzeitig wird eine Kohlenstoffabscheidung beseitigt und damit der Katalysator regeneriert. Die bei diesen zwei exothermen Reaktionen frei werdende Wärme gelangt durch Wärmeübertragung in die erste Zone, wo sie bei der endothermen Reaktion der Dehydrierung wieder genutzt wird. Die zweite Zone hat also funktionell  
15 eine dreifache Bedeutung: als Wasserstoffsенke, als Wärmequelle und als Ort der Regenerierung des Katalysators. Die endotherme Reaktion auf der einen Seite und die exotherme Reaktion auf der anderen Seite werden periodisch im zeitlichen Wechsel in den beiden Reaktorteilen durchgeführt.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Festbett für ein enges Rohr zu schaffen, das  
20 sich als Katalysatorträger für das oben beschriebene Dehydrierungsverfahren eignet, das durch ein periodisches Regenerieren des Katalysators, eine günstige Beeinflussung der erwünschten Umwandlung sowie einen vorteilhaften Wärmehaushalt charakterisiert ist. Diese Aufgabe wird durch das im Anspruch 1 definierte Festbett gelöst. Das erfindungsgemässe Festbett  
25 ermöglicht es, enge Reaktorteile, die rohrförmig sind und die konstante Querschnittsflächen aufweisen, weitgehend homogen zu füllen. Ein Reaktionsfluid durchströmt das Festbett laminar, so dass vorteilhafterweise sich enge Verweilzeitverteilungen für die zu behandelnden Komponenten des Reaktionsfluides ergeben. Verglichen mit Strömungen durch  
30 Pulverschüttungen ist die Strömung durch das erfindungsgemässe Festbett mit einem kleineren Druckabfall verbunden.

Das Festbett, insbesondere ein Festbett mit Katalysator, ist anisotrop strukturiert und in einem rohrförmigen Teil eines Reaktors angeordnet. Dieser

Reaktorteil ist in Richtung seiner Längserstreckung von einem Reaktionsfluid durchströmbar. In einem das Festbett enthaltenden Bereich weist er Querschnittsflächen auf, deren Flächeninhalte konstant sind. Diese Querschnittsflächen haben mindestens in einer Richtung Wandabstände, die

5 wesentlich kleiner als die Längserstreckung des Reaktorteils sind. Die Festbettstruktur umfasst eine Vielzahl von in Strömungsrichtung verlaufenden Mikrokanälen, die weitgehend homogen über die Querschnittsfläche verteilt sind. Die hydraulischen Radien der Mikrokanäle sind kleiner als 0.5 mm, so dass bei der Durchführung einer Reaktion das zu behandelnde Reaktionsfluid

10 die Festbettstruktur laminar durchströmt (wobei der hydraulische Radius definiert ist als Quotient von Flächeninhalt der durchströmten Querschnittsfläche und benetztem Umfang).

Die abhängigen Ansprüche 2 bis 5 betreffen vorteilhafte Ausführungsformen des erfindungsgemässen Festbetts. Die Ansprüche 6 bis 9 beziehen sich auf

15 Reaktoren, die das erfindungsgemässe Festbett enthalten. Eine Verwendungsmöglichkeit ist Gegenstand des Anspruchs 10.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand der Zeichnungen erläutert. Es zeigen:

- Fig. 1 eine Anlage, mit der sich beispielsweise eine Dehydrierung von Propan zu Propylen durchführen lässt,
- 20 Fig. 2 ein Bündel von Fäden eines erfindungsgemässen Festbetts,
- Fig. 3 eine zweite Form eines Fadens für ein erfindungsgemässes Festbett,
- Fig. 4, 5 schematische Darstellungen von Querschnitten durch erfindungsgemässe Reaktoren; die jeweils eine Mehrzahl von
- 25 rohrförmigen Reaktorteilen und einen komplementären Reaktorteil umfassen,
- Fig. 6 einen Sandwichaufbau eines erfindungsgemässen Reaktors mit Kreuzstromführung der Reaktionsfluide und

Fig. 7 ein Diagramm mit Messresultaten für die beschriebene Dehydrierung von Propan.

In einer Anlage 2 mit einem Reaktor 20, die in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, lässt sich ein Reaktionsfluid 3a, dessen Transportweg mit schraffierten Pfeilen angedeutet ist, mittels einer endothermen Reaktion zu einem Produkt 3b umwandeln, wobei eine Komponente 34 freigesetzt wird. Beispielsweise wird Propan 3a zu Propylen 3b dehydriert, wobei gasförmiger Wasserstoff 34 entsteht. Die endotherme Reaktion kann in Festbetten 1a oder 1b stattfinden; sie erfolgt bei der in Fig. 1 dargestellten Prozessphase im Festbett 1b. Ein zweites Reaktionsfluid 4 (Pfeile 40) wird für die Durchführung von mindestens einer exothermen Reaktion in dem anderen Festbett 1a verwendet. Der Reaktor 20 ist durch eine semipermeable Wand 5 in zwei Reaktorteile 21 und 22 unterteilt. Die freigesetzte Komponente 34 diffundiert durch die Wand 5 und bildet ein Edukt der exothermen Reaktion. Die freigesetzte Wärme 43 wird in der umgekehrten Richtung in die endotherme Reaktion übertragen. Ein periodischer Wechsel der Prozessphasen wird mittels Umschalten von steuerbaren Schliessorganen 25 herbeigeführt.

Das zweite Reaktionsfluid 4, 40 ist ein Inertgas, das Sauerstoff (5% bei der Propanhydrierung) enthält und das im vorliegenden Beispiel mittels eines Gebläses 41 in einem Kreislauf durch den Reaktor 20 getrieben wird. Der bei der exothermen Reaktion verbrauchte Sauerstoff kann in Form von Luft 4 (Stickstoff  $N_2$  und Sauerstoff  $O_2$ ) aus der Umgebung nachgespeist werden. Ein Gasüberschuss 42, der das bei der exothermen Reaktion gebildete Wasser und Kohlendioxid ( $H_2O$ ,  $CO_2$ ) enthält, kann an die Umgebung abgeführt werden. Das Produkt 3b wird in einer Teilanlage 31 von nicht reagiertem Edukt 3a und den Nebenprodukten getrennt.

Fig. 2 zeigt ein Bündel von Fäden 10 eines erfindungsgemässen Festbetts 1a oder 1b. Eine zweite Form eines Fadens 10 ist in Fig. 3 dargestellt. Die Fäden 10 sind aus Fasern oder Filamenten 11 zusammengesetzt, deren Durchmesser zumindest zu einem Teil Werte im Bereich von 3 bis  $10\ \mu m$  haben. Die Fasern oder Filamente 11 können auf ihrer Oberfläche, die vorzugsweise porös ausgebildet ist, den Katalysator tragen. In Fig. 2 ist nur einer der Fäden 10 mit einem faserigen Aufbau dargestellt. Es sind aber alle

Fäden 10 gleich ausgebildet. Sie sind jeweils aus einer Vielzahl (Grössenordnung 100) von zusammengezwirnten Filamenten 11 gebildet. Im rohrförmigen Reaktorteil 21 eingebaut sind die Fäden 10 dichter angeordnet als in Fig. 2 dargestellt. In einer Anordnung von maximaler Dichte haben die hydraulischen Durchmesser (= zweimal hydraulischer Radius) der zwischen den Fäden 10 liegenden Mikrokanäle 14 einen minimalen Wert.

Der Faden 10 in Fig. 3 hat einen homogenen Kern 12, der von einem den Katalysator tragenden Randbereich 13 ummantelt ist. Der Katalysatorträger des Randbereichs 13 ist einlagig aus Fasern 11 zusammengesetzt; er kann auch mehrlagig ausgebildet sein (nicht dargestellt). Auch die Filamente 11 können jeweils aus einem homogenen Kern und einem den Kern ummantelnden, den Katalysator tragenden Randbereich aufgebaut sein. Die Kerne 12 der Fäden 10 und auch die Filamentkerne können beispielsweise aus Glas, insbesondere Quarzglas, Kohlenstoff oder einer metallischen Legierung bestehen. Der Filamentmantel kann ein poröses, keramisches Material, beispielsweise Aluminiumoxid sein.

Die Figuren 4 und 5 zeigen in schematischen Darstellungen Querschnitte durch erfindungsgemässe Reaktoren, die jeweils eine Mehrzahl von rohrförmigen Reaktorteilen 21 und einen komplementären Reaktorteil 22 umfassen. Die zylinder- oder taschenförmigen Reaktorteile 21 sind durch semipermeable Wände 5 von dem komplementären Reaktorteil 22 getrennt. In den rohrförmigen Reaktorteilen 21 sind jeweils die gleiche Reaktion vorgesehen - entweder die endo- oder exotherme - und im komplementären Reaktorteil 22 die andere Reaktion - die exo- bzw. endotherme. Wie schon im Beispiel der Fig. 1 werden die beiden Reaktionen periodisch im zeitlichen Wechsel in den rohrförmigen Reaktorteilen 21 bzw. im komplementären Reaktorteil 22 durchgeführt. Die rohrförmigen Reaktorteile 21 enthalten Festbette 1a, die eine faserige Trägerstruktur aufweisen. Der komplementäre Reaktorteil 22 enthält ein Festbett 1b, das ebenfalls eine faserige Trägerstruktur haben kann, das aber auch aus einer Schüttung von granulater oder pulverförmigem Material bestehen kann.

Die Festbette 1a, 1b aller Reaktorteile 21, 22 weisen mit Vorteil alle eine faserige Trägerstruktur auf. Dabei kann die Faserrichtung der Festbette 1a,

1b in allen Reaktorteilen 21, 22 gleich orientiert sein. Es können aber - siehe Fig. 5 - die Faserrichtungen der Festbette 1a in den rohrförmigen Reaktorteilen 21 auch quer zu der Faserrichtung des komplementären Reaktorteils 22 orientiert sein.

- 5 Der Reaktor 20 nach Fig. 5 hat eine zentralsymmetrische Architektur; er umfasst mehrere Ringe 23, 24, die alternierend durch a) rohrförmige, axial ausgerichtete Reaktorteile 21 und b) Kanäle 22' des komplementären Reaktorteils 22 aufgebaut sind. In den Kanälen 22' sind die Fäden 10 des Festbetts 1b radial ausgerichtet. Die Querschnittsflächen der Reaktorteile 21  
10 sind keilförmig, so dass die radialen Wände der Kanäle 22' weitgehend parallel zueinander sind. Ein erstes Reaktionsfluid 30' strömt in axialer Richtung; ein zweites Reaktionsfluid 40' strömt radial von innen nach aussen (eine Strömung nach innen wäre selbstverständlich auch möglich). Die Reaktorteile 21 enthalten Träger 7 (Rohre 70a, 70b und Verbindungslamellen  
15 71), auf denen die folienartigen Wände 5 aufgespannt sind.

- Für den Reaktor der Fig. 4 sind weitere Konstruktionselemente 6 angedeutet. Diese Elemente 6 können Füllkörper, Stützelemente oder Rohre eines Wärmetauschers sein. Ein Wärmetauscher kann notwendig sein, um überschüssige Wärme aus dem Reaktor abzuführen. Die Rohre 70a, 70b des  
20 Reaktors in Fig. 5 können ebenfalls als Wärmetauscherelemente vorgesehen sein. Die Konstruktionselemente 6 können auch andere Formen als in Fig. 4 dargestellt haben.

- Die Innenräume der rohrförmigen Reaktorteile 21 sind eng: d. h. die Querschnittsflächen haben mindestens in einer Richtung Wandabstände -  
25 Durchmesser  $d$  (siehe Fig. 4) oder Breiten  $a$  (siehe Fig. 5) - die wesentlich kleiner als die Längserstreckung des Reaktorteils 21 sind. Diese Wandabstände  $d$  oder  $a$  haben Werte im Bereich von 1 bis 20 mm, vorzugsweise 3 bis 10 mm. Um eine homogene Verteilung der Mikrokanäle 14 (siehe Fig. 2) über die Querschnittsfläche erhalten zu können, müssen die  
30 Fäden 10 ebenfalls homogen verteilt sein und ihre Durchmesser zumindest zu einem Teil Werte im Bereich von 0.1 bis 1 mm haben. Bei einer solchen Anordnung der Fäden 10 haben die zwischen ihnen liegenden Mikrokanäle kleine hydraulische Durchmesser, deren Werte kleiner als 1 mm sind. Folglich



durchströmt das zu behandelnde Reaktionsfluid die Festbettstruktur in laminarer Form. Ein Druckabfall ist gering.

- Fig. 6 zeigt sehr schematisch einen Sandwichaufbau eines erfindungsgemässen Reaktors, in dem die Reaktionsfluide 30" und 40" als sich kreuzende Ströme geführt werden. Ein solcher Reaktor hat einen ähnlichen Aufbau wie jener der Fig. 5.

- Fig. 7 zeigt ein Diagramm mit Messresultaten für die beschriebene Dehydrierung von Propan (4.9 s Verweilzeit im Katalysator, 823 K, 1.4 bar, 7.5 Nml/min Propan am Rohreingang, 6 mm Rohrdurchmesser). Die relative Menge des umgesetzten Propans ist mit X bezeichnet; sie beträgt ungefähr 23% für den frisch regenerierten Katalysator und fällt nach einer Versuchsdauer von 4 Stunden auf rund 13% ab. Die Selektivität S der Propylenherzeugung ist rund 90%; sie verändert sich nur wenig. Die Selektivität S für die Nebenprodukte ist relativ gering, kleiner als 0.05%.
- Das erfindungsgemässe Festbett lässt sich auch mit Vorteil für nichtkatalytische Reaktionen verwenden, in denen eine enge Verweilzeitverteilung erforderlich ist, um beispielsweise unerwünschte, bei Folgereaktionen auftretende Nebenprodukte zu vermeiden. Ein weiteres Beispiel ist eine heterogene Reaktion zwischen nicht mischbaren Fluiden, beispielsweise einem Gas und einer Flüssigkeit; bei Durchströmen eines Gemenges solcher Fluide lässt sich im erfindungsgemässen Festbett eine grosse Grenzfläche zwischen den Fluiden aufrechterhalten.

- Vorteilhaft ist auch ein Reaktor mit erfindungsgemässen Festbetten, wenn zwei Festbette enthaltende Reaktorteile durch eine Wand getrennt sind und eine endotherme Reaktion im einen Reaktorteil mit einer exothermen Reaktion im anderen Reaktorteil lediglich thermisch gekoppelt werden.

Patentansprüche

1. Festbett (1a, 1b), insbesondere ein Festbett mit Katalysator, das  
5 anisotrop strukturiert ist und das in einem rohrförmigen Teil (21) eines  
Reaktors (20) angeordnet ist, wobei dieser Reaktorteil (21), der in  
Richtung seiner Längserstreckung von einem Reaktionsfluid (30, 40)  
durchströmbar ist, in einem das Festbett enthaltenden Bereich  
10 Querschnittsflächen aufweist, deren Flächeninhalte konstant sind,  
diese Querschnittsflächen mindestens in einer Richtung  
Wandabstände (d, a) haben, die wesentlich kleiner als die  
Längserstreckung des Reaktorteils sind, und die Festbettstruktur eine  
Vielzahl von Mikrokanälen (14) in Strömungsrichtung umfasst, die  
15 weitgehend homogen über die Querschnittsfläche verteilt sind und die  
hydraulische Durchmesser kleiner als 1mm haben, so dass bei der  
Durchführung einer Reaktion das zu behandelnde Reaktionsfluid die  
Festbettstruktur laminar durchströmt.
2. Festbett nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die  
20 genannten Wandabstände (d, a) Werte im Bereich von 1 bis 20 mm,  
vorzugsweise 3 bis 10 mm haben.
3. Festbett nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Festbettstruktur aus einem Strang oder dichten Bündel von in der  
Strömungsrichtung angeordneten Fäden (10) besteht, die Fäden  
insbesondere eine Trägerstruktur für einen Katalysator bilden, und die  
25 Fäden (10) aus Fasern oder Filamenten (11) zusammengesetzt sind,  
deren Durchmesser zumindest zu einem Teil Werte im Bereich von 3  
bis 10  $\mu\text{m}$  haben.
4. Festbett nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die  
Durchmesser der Fäden (10) zumindest zu einem Teil Werte im  
30 Bereich von 0.1 bis 1 mm haben und dass vorzugsweise alle Fäden

(10) gleich ausgebildet sind, wobei sie insbesondere jeweils aus einer Vielzahl von zusammengezwirnten Filamenten (11) bestehen.

5. Festbett nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass ein Katalysator auf der Festbettstruktur aufgebracht ist und die Fäden (10) und/oder Filamente (11) jeweils aus einem homogenen Kern (12) und einem den Kern ummantelnden, den Katalysator tragenden Randbereich (13) aufgebaut sind, wobei beispielsweise der Kern aus Glas, insbesondere Quarzglas, Kohlenstoff oder einer metallischen Legierung besteht und der Katalysatorträger des Randbereichs aus Fasern (11) zusammengesetzt ist oder ein poröses, keramisches Material, beispielsweise Aluminiumoxid ist.
6. Reaktor (20) mit Festbett (1a, 1b) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein rohrförmiger Reaktorteil (21) von einem zweiten Reaktorteil (22) durch eine Wand (5) getrennt ist, dass im Festbett (1a, 1b) des einen Reaktorteils (21, 22) eine endotherme Reaktion und im Festbett (1b, 1a) des anderen Reaktorteils (22, 21) eine exotherme Reaktion durchführbar ist, und dass beim Betreiben des Reaktors die endotherme Reaktion thermisch mit der exothermen Reaktion gekoppelt ist.
7. Reaktor (20) mit Festbett (1a, 1b) gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass ein rohrförmiger Reaktorteil (21) von einem zweiten Reaktorteil (22) durch eine semipermeable Wand (5) getrennt ist, dass im Festbett (1a, 1b) eine endotherme Reaktion durchführbar ist, bei der aus einem ersten Reaktionsfluid (3a, 30) eine Komponente abspaltbar ist, insbesondere katalytisch abspaltbar ist, für welche die semipermeable Wand durchlässig ist, und dass beim Betreiben des Reaktors die endotherme Reaktion in dem einen Reaktorteil (22) durchgeführt wird, während mindestens eine exotherme Reaktion im anderen Reaktorteil (21) durchgeführt wird, bei der die abgespaltene, durch die Wand diffundierte Komponente (43) mit einem zweiten Reaktionsfluid (4, 40) reagiert, wobei die exotherme Reaktion zumindest einen Teil (34) der für die endotherme Reaktion benötigte Wärme liefert, und das thermodynamische Gleichgewicht der

endothermen Reaktion durch Entfernen der abgespaltenen Komponente zugunsten eines erwünschten Produkts (3b) beeinflusst wird.

- 5        8.        Reaktor nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass ein  
oder mehrere rohrförmige, insbesondere zylinder- oder taschenförmige  
Reaktorteile (21) durch Wände (5) von einem komplementären  
Reaktorteil (22) getrennt sind, dass in den rohrförmigen Reaktorteilen  
jeweils die gleiche Reaktion - entweder die endo- oder exotherme -  
sowie im komplementären Reaktorteil die andere Reaktion - die exo-  
10        bzw. endotherme - vorgesehen sind und dass ausserdem vorgesehen  
ist, die beiden Reaktionen periodisch im zeitlichen Wechsel in den  
rohrförmigen Reaktorteilen bzw. im komplementären Reaktorteil  
durchzuführen.
- 15        9.        Reaktor nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Festbette  
(1a, 1b) aller Reaktorteile (21, 22) eine faserige Struktur aufweisen,  
wobei die Faserrichtungen der Festbette in allen Reaktorteilen gleich  
orientiert sind, oder die Faserrichtungen der Festbette in den  
rohrförmigen Reaktorteilen (21) quer zu der Faserrichtung des  
komplementären Reaktorteils (22) orientiert sind.
- 20        10.        Verwendung eines Reaktors gemäss Anspruch 7 und Anspruch 8 oder  
9, dadurch gekennzeichnet, dass das erste Reaktionsfluid (3a) ein  
Kohlenwasserstoff, insbesondere Propan ist, mit dem katalytisch eine  
Dehydrierung unter einer selektiven Bildung eines Produkts (3b),  
insbesondere von Propylen durchgeführt wird, dass das zweite  
25        Reaktionsfluid (4, 40) ein Sauerstoff enthaltendes Medium,  
insbesondere ein Inertgas ist, mit dem ein bei der Dehydrierung  
freigesetzter Wasserstoff (34) zu Wasser oxidiert wird, und dass mit  
dem zweiten Reaktionsfluid noch eine weitere exotherme Reaktion  
durchgeführt wird, bei welcher eine bei der Dehydrierung auf dem  
30        Festbett entstandene Kohlenstoffabscheidung beseitigt und damit der  
Katalysator regeneriert wird.

Fig.1

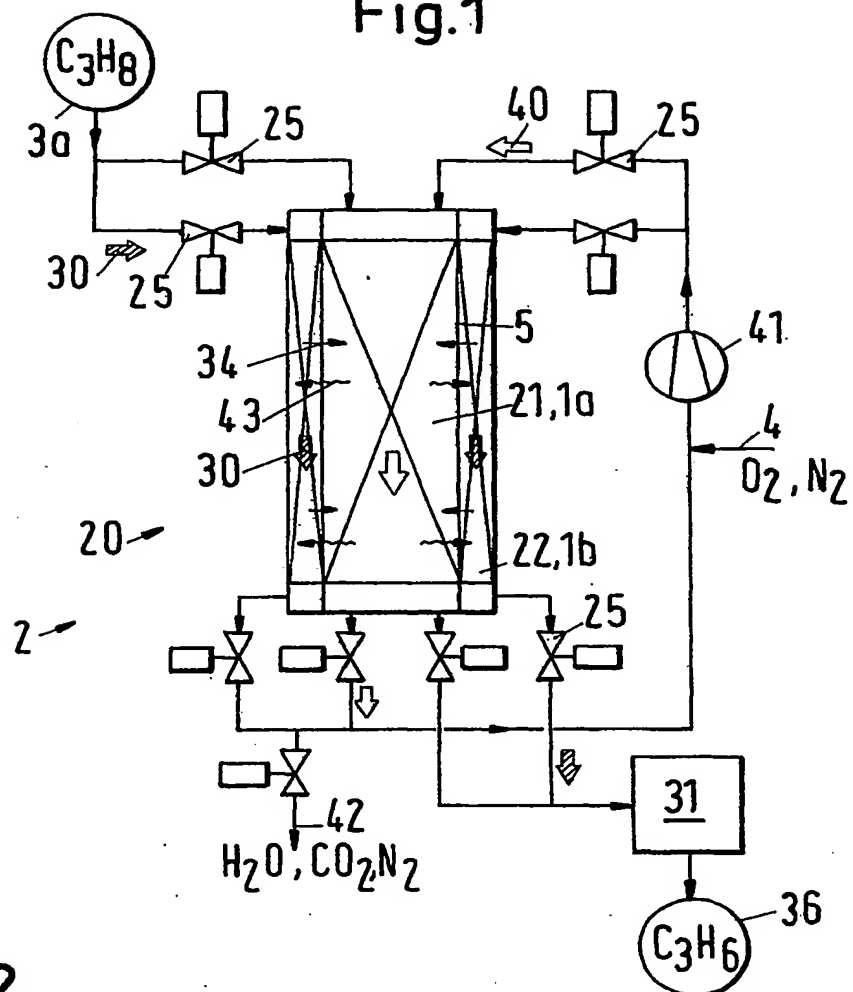


Fig.2

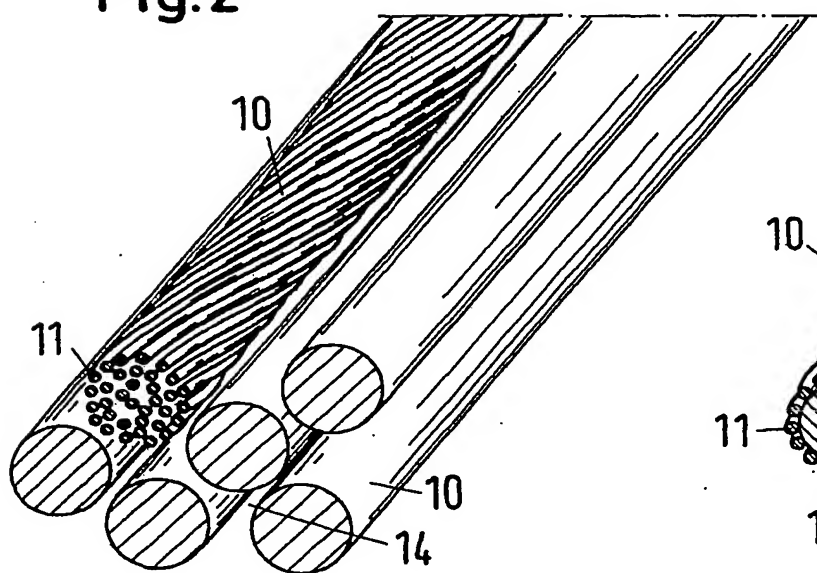
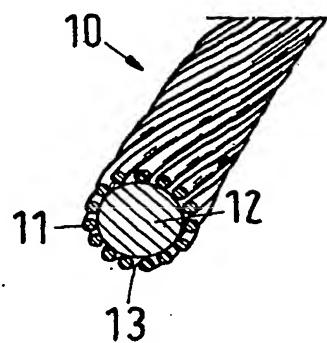


Fig.3



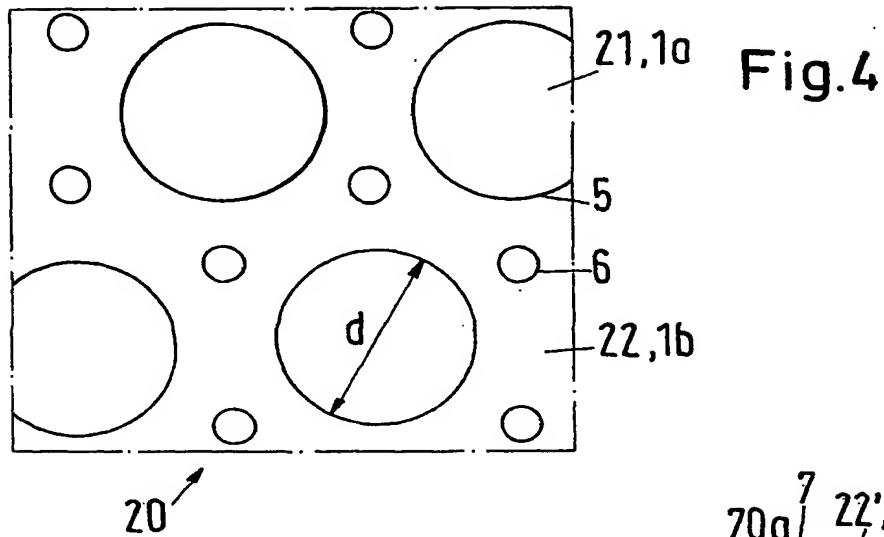


Fig. 5

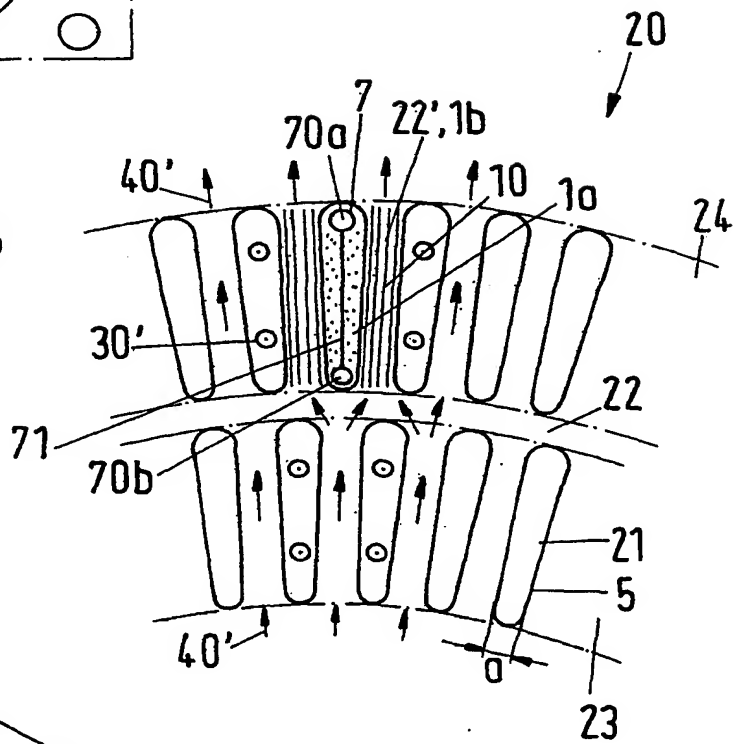


Fig. 6

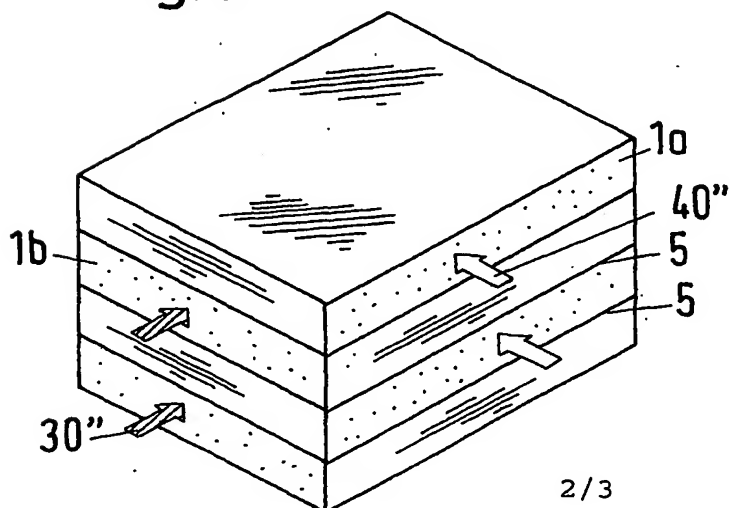
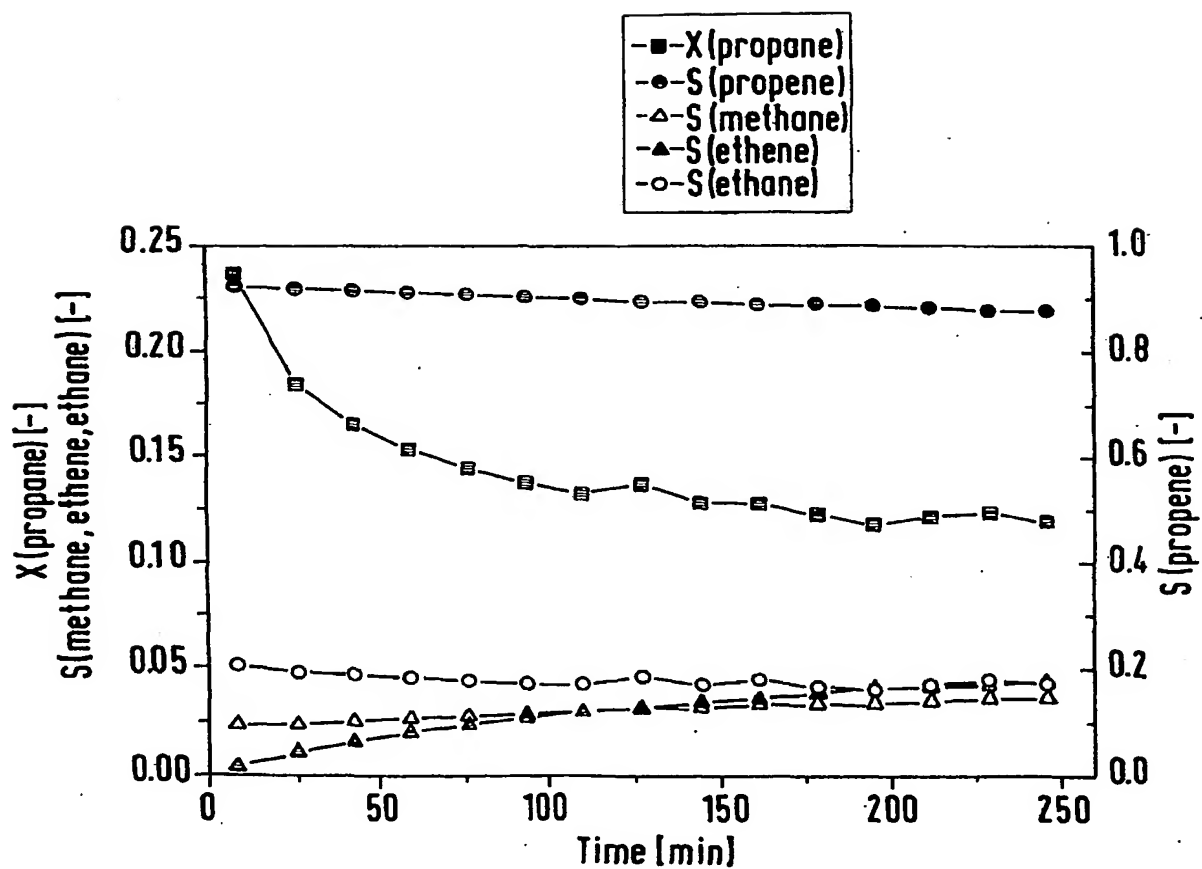


Fig.7



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No.  
PCI/CH 01/00343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01J8/02 C07C5/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 051 194 A (HOFFMAN MICHAEL R ET AL) 18 April 2000 (2000-04-18) column 14-15; figures	1-5
P, X	EP 1 013 325 A (SULZER CHEMTECH AG) 28 June 2000 (2000-06-28) figures 1,2	1
X	WO 99 48604 A (ABB LUMMUS GLOBAL INC) 30 September 1999 (1999-09-30) figures	1,2
X	US 5 108 550 A (ULOWETZ MICHAEL A ET AL) 28 April 1992 (1992-04-28) figure 3	1,2
	--- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 August 2001

Date of mailing of the international search report

17/08/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schwaller, J-M



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter national Application No  
PCI/CH 01/00343

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 730 843 A (GROTEN WILLIBRORD A ET AL) 24 March 1998 (1998-03-24) figure 2 ---	1,2
X	DE 197 54 185 C (DEG ENGINEERING GMBH) 4 February 1999 (1999-02-04) figures 2,3 ---	1,2
X	US 5 417 938 A (STRINGARO JEAN-PAUL ET AL) 23 May 1995 (1995-05-23) figures ---	1,2
X	EP 0 483 975 A (NAGAOKA KK) 6 May 1992 (1992-05-06) figures ---	1,2
A	GB 2 201 159 A (SHELL INT RESEARCH) 24 August 1988 (1988-08-24) claims -----	1-10

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
information on patent family members

International Application No

PCT7CH 01/00343

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6051194	A	18-04-2000	US 5875384 A	23-02-1999
EP 1013325	A	28-06-2000	BR 9905921 A	26-09-2000
			CN 1260229 A	19-07-2000
			JP 2000189788 A	11-07-2000
			PL 337271 A	03-07-2000
			SG 74756 A	22-08-2000
WO 9948604	A	30-09-1999	CN 1296426 T	23-05-2001
			EP 1068007 A	17-01-2001
US 5108550	A	28-04-1992	AU 635814 B	01-04-1993
			AU 7025891 A	08-08-1991
			CA 2033460 A	07-08-1991
			EP 0441058 A	14-08-1991
			JP 4363132 A	16-12-1992
			KR 9504328 B	28-04-1995
			MX 167866 B	19-04-1993
			NZ 237006 A	28-04-1993
			US 6110326 A	29-08-2000
			US 5496446 A	05-03-1996
			US 5593548 A	14-01-1997
			US 5855741 A	05-01-1999
			US 5914011 A	22-06-1999
			US 5948211 A	07-09-1999
			US 5291989 A	08-03-1994
			US 5454913 A	03-10-1995
			US 5447609 A	05-09-1995
US 5730843	A	24-03-1998	AU 711161 B	07-10-1999
			AU 1129797 A	28-07-1997
			BR 9612310 A	13-07-1999
			CA 2241112 A	10-07-1997
			EP 0881943 A	09-12-1998
			WO 9724174 A	10-07-1997
DE 19754185	C	04-02-1999	WO 9929416 A	17-06-1999
			EP 0963247 A	15-12-1999
US 5417938	A	23-05-1995	AT 81477 T	15-10-1992
			WO 9002603 A	22-03-1990
			DE 58902465 D	19-11-1992
			EP 0396650 A	14-11-1990
			JP 2984290 B	29-11-1999
			JP 3500983 T	07-03-1991
			US 5550298 A	27-08-1996
			US 5473082 A	05-12-1995
EP 0483975	A	06-05-1992	JP 4141227 A	14-05-1992
			AU 647181 B	17-03-1994
			AU 8482291 A	09-04-1992
			BR 9104257 A	02-06-1992
			CA 2052281 A	04-04-1992
			CN 1062857 A	22-07-1992
			RU 2036711 C	09-06-1995
			US 6221320 B	24-04-2001
GB 2201159	A	24-08-1988	NONE	

### Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 01/00343

### A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J8/02 C07C5/48

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

### C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 051 194 A (HOFFMAN MICHAEL R ET AL) 18. April 2000 (2000-04-18) Spalte 14-15; Abbildungen ---	1-5
P, X	EP 1 013 325 A (SULZER CHEMTECH AG) 28. Juni 2000 (2000-06-28) Abbildungen 1,2 ---	1
X	WO 99 48604 A (ABB LUMMUS GLOBAL INC) 30. September 1999 (1999-09-30) Abbildungen ---	1,2
X	US 5 108 550 A (ULOWETZ MICHAEL A ET AL) 28. April 1992 (1992-04-28) Abbildung 3 ---	1,2
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

**[y]** Siehe Anhang Patentfamilie

• Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\* L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie auszuführt)

- \*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- \*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\* \* \* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindender Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*8\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

**Datum des Abschlusses der internationalen Recherche**

7. August 2001

Absendedatum des Internationalen Rechercheberichts

17/08/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

**Bevollmächtigter Bediensteter**

Schwaller, J-M

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCI/CH 01/00343

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 730 843 A (GROTE WILLIBRORD A ET AL) 24. März 1998 (1998-03-24) Abbildung 2	1,2
X	DE 197 54 185 C (DEG ENGINEERING GMBH) 4. Februar 1999 (1999-02-04) Abbildungen 2,3	1,2
X	US 5 417 938 A (STRINGARO JEAN-PAUL ET AL) 23. Mai 1995 (1995-05-23) Abbildungen	1,2
X	EP 0 483 975 A (NAGAOKA KK) 6. Mai 1992 (1992-05-06) Abbildungen	1,2
A	GB 2 201 159 A (SHELL INT RESEARCH) 24. August 1988 (1988-08-24) Ansprüche	1-10

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
PCT/CH 01/00343

Im-Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6051194 A	18-04-2000	US 5875384 A	23-02-1999
EP 1013325 A	28-06-2000	BR 9905921 A	26-09-2000
		CN 1260229 A	19-07-2000
		JP 2000189788 A	11-07-2000
		PL 337271 A	03-07-2000
		SG 74756 A	22-08-2000
WO 9948604 A	30-09-1999	CN 1296426 T	23-05-2001
		EP 1068007 A	17-01-2001
US 5108550 A	28-04-1992	AU 635814 B	01-04-1993
		AU 7025891 A	08-08-1991
		CA 2033460 A	07-08-1991
		EP 0441058 A	14-08-1991
		JP 4363132 A	16-12-1992
		KR 9504328 B	28-04-1995
		MX 167866 B	19-04-1993
		NZ 237006 A	28-04-1993
		US 6110326 A	29-08-2000
		US 5496446 A	05-03-1996
		US 5593548 A	14-01-1997
		US 5855741 A	05-01-1999
		US 5914011 A	22-06-1999
		US 5948211 A	07-09-1999
		US 5291989 A	08-03-1994
		US 5454913 A	03-10-1995
		US 5447609 A	05-09-1995
US 5730843 A	24-03-1998	AU 711161 B	07-10-1999
		AU 1129797 A	28-07-1997
		BR 9612310 A	13-07-1999
		CA 2241112 A	10-07-1997
		EP 0881943 A	09-12-1998
		WO 9724174 A	10-07-1997
DE 19754185 C	04-02-1999	WO 9929416 A	17-06-1999
		EP 0963247 A	15-12-1999
US 5417938 A	23-05-1995	AT 81477 T	15-10-1992
		WO 9002603 A	22-03-1990
		DE 58902465 D	19-11-1992
		EP 0396650 A	14-11-1990
		JP 2984290 B	29-11-1999
		JP 3500983 T	07-03-1991
		US 5550298 A	27-08-1996
		US 5473082 A	05-12-1995
EP 0483975 A	06-05-1992	JP 4141227 A	14-05-1992
		AU 647181 B	17-03-1994
		AU 8482291 A	09-04-1992
		BR 9104257 A	02-06-1992
		CA 2052281 A	04-04-1992
		CN 1062857 A	22-07-1992
		RU 2036711 C	09-06-1995
		US 6221320 B	24-04-2001
GB 2201159 A	24-08-1988	KEINE	

WO 01/96 008

2002-173015/23 A41 E17 J04 ECOL- 2000.06.14  
 ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE LAUSANNE \*EP 1163952-A1  
 2000.06.14 2000-810512(+2000EP-810512) (2001.12.19) B01J 8/02,  
 C07C 5/48

Anisotropic stationary bed, preferably with catalyst, used in tubular zone of complementary reactors for dehydrogenating e.g. propane to propylene, oxidizing hydrogen and regenerating catalyst, has constant cross-section and microcanals (Ger)

C2002-053701 R(AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI  
 LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI)

Addnl. Data: WOLFRATH O, KIWI-MINSKER L, RENKEN A  
 SULZER CHEMTECH AG (SULZ)

#### NOVELTY

Anisotropic stationary bed, especially with catalyst, is placed in a tubular zone of a reactor, along which a reaction fluid (I) can flow. In this zone, the cross-section has constant area and its diameter or width is substantially smaller than the length of this zone.

#### DETAILED DESCRIPTION

Anisotropic stationary bed, especially with catalyst, is placed in a tubular zone of a reactor, along which a reaction fluid (I) can flow. In this zone, the cross-section has constant area and its diameter or width

A(1-D13) E(10-J2C3, 11-Q2, 31-A3, 31-D2) J(4-D)

is substantially smaller than the length of this zone. The bed has numerous microcanals in the flow direction, which are uniformly distributed over the cross-section and have a hydraulic diameter less than 1 mm, so that the flow of (I) is laminar. INDEPENDENT CLAIMS are also included for reactors with this stationary bed.

#### USE

The reactors are used for selective catalytic dehydrogenation of a first reaction fluid, comprising a hydrocarbon, especially propane, to a product, especially propylene; and using a second reaction fluid, comprising a medium, especially an inert gas, containing oxygen, to oxidize the hydrogen formed to water and also to remove the carbon deposited in the bed during dehydrogenation and hence regenerate the catalyst (all claimed).

#### ADVANTAGE

Ensuring laminar flow in the tubular zone ensures that the residence time of the components of the reaction fluid in the bed is almost constant and reduces the pressure drop compared with flow

EP 1163952-A+

through powder. The system also allows periodic regeneration of the catalyst in dehydrogenation reactions, which is advantageous for conversion as desired and the heat balance.

#### DESCRIPTION OF DRAWING

The drawing shows a bundle of threads of the stationary bed.  
 Threads 10  
 Fibers or filaments (partly) with a diameter of 3-10 µm 11  
 Microcanals 14

#### TECHNOLOGY FOCUS

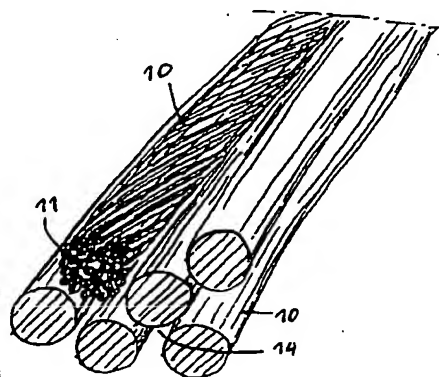
Chemical Engineering - Preferred Bed: The diameter or width is 1-20, preferably 3-10 mm. The bed consists of a strand or tight bundle of threads, arranged in the flow direction and especially forming a catalyst support. The threads consist of fibers or filaments, at least some of which have a diameter of 3-10 µm. At least some threads have a diameter of 0.1-1 mm and preferably all are the same and consist of a number of twisted filaments. A catalyst is applied to the bed structure, so that each fiber and filament has (a) a homogeneous core, e.g. of glass, especially quartz glass, carbon or metal alloy, and (b) a catalyst-carrying shell of fibers or porous ceramic material, e.g. alumina.

Preferred Reactor: (claimed) Reactor (A) has a tubular zone (A1), separated from a second zone (A2) by a wall. An endothermic reaction can be carried out in the stationary bed of one zone and an exothermic reaction in the stationary bed of the other and the endothermic reaction is coupled thermally with the exothermic reaction during reactor operation. Reactor (B) has a tubular zone (B1), separated from a second zone (B2) by a semipermeable wall. An endothermic reaction can be carried out in the stationary bed of one zone by cracking, especially catalytic cracking, of a first reaction fluid (IA) to give a component (II) for which the semipermeable wall is permeable. During reactor operation, an endothermic reaction is carried out in one zone and at least one exothermic reaction is carried out in other zone(s), in which (II) diffusing through the wall reacts with a second reaction fluid. The heat from the exothermic reaction provides (part of) the heat required for the endothermic reaction and the thermodynamic equilibrium of the endothermic reaction is influenced by removing (II) in favor of a desired product. Both reactors have a tubular, especially cylindrical or bag-shaped, zone(s) separated by wall(s) from a complementary zone. The same reaction (endo- or exothermic) is carried out in each tubular zone and the other reaction (exo- or endo-thermic) in the complementary zone and both reactions

EP 1163952-A+/1

2002-173015/23

are carried out periodically and alternately in the 2 zones. The stationary beds in all zones are fibrous, with the fibers aligned in the same direction in all zones or in one direction in the complementary zones and transverse to this in the tubular zones.



(12pp0016DwgNo.2/7)

EP 1163952-A/2

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**